

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-090863

(43)Date of publication of application : 25.04.1987

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

(21)Application number : 61-103785

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.05.1986

(72)Inventor : YOSHINO AKIRA
SANECHIKA KENICHI
NAKAJIMA TAKAYUKI

(30)Priority

Priority number : 60 97695	Priority date : 10.05.1985	Priority country : JP
60100101	11.05.1985	JP
60100102	11.05.1985	JP
60130676	18.06.1985	JP
60130677	18.06.1985	JP
60130678	18.06.1985	JP

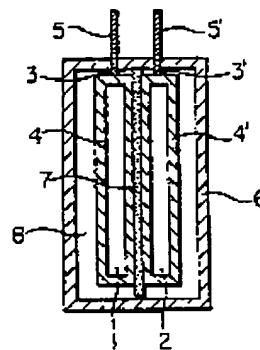
(54) SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high performance secondary cell with non-aqueous electrolytic solution by using the compound oxide of layer structure shown as $A_xM_yN_zO_2$ and/or an n-doped body of carbonic material with specific surface area A by the BET method, crystal thickness Lc by X-ray diffraction method and true density \bar{n} respectively within the predetermined ranges as active materials of one electrode.

CONSTITUTION: Li is chosen for alkali metal A and X value is varied in the range of $0.05 \leq x \leq 1.10$ according to the charge-discharge condition and Ni or Co is chosen for transition metal M and y value is chosen to be in the range of $0.85 \leq y \leq 1.00$ without variation due to the charge-discharge. Thereby, the degradation of performance as active material is prevented. Sn is chose for N from among Al, In and Sn, and z value is chosen to be in the range of $0.001 \leq z \leq 1.10$ also without variation.

Thereby, the degradation of the performance and the excess hygroscopicity are prevented. On the other hand, mal-effect on the performance of the cell is prevented by making the specific surface area A (M^2/g) of carbonic material $0.1 < A < 100$ and L_c (\AA) and \bar{n} (g/cm^3) are chosen to be $10 < L_c < 120\bar{n}-189$ and $1.70 < \bar{n} < 2.18$ respectively in order to use an n-doped body as stable active material. In case of making a secondary cell with a separator 7 and non-aqueous electrolytic solution 8, a small sized secondary cell with high performance and high energy density can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

⑩ 日本国特許庁 (J P)

訂正有り(6)
⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-90863

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月25日

H 01 M 4/58

2117-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全25頁)

⑮ 発明の名称 二次電池

⑯ 特 願 昭61-103785

⑰ 出 願 昭61(1986)5月8日

優先権主張 ⑱ 昭60(1985)5月10日 ⑲ 日本(J P) ⑳ 特願 昭60-97695

㉑ 昭60(1985)5月11日 ㉒ 日本(J P) ㉓ 特願 昭60-100101

㉔ 昭60(1985)5月11日 ㉕ 日本(J P) ㉖ 特願 昭60-100102

㉗ 昭60(1985)6月18日 ㉘ 日本(J P) ㉙ 特願 昭60-130676

㉚ 昭60(1985)6月18日 ㉛ 日本(J P) ㉜ 特願 昭60-130677

㉝ 昭60(1985)6月18日 ㉞ 日本(J P) ㉟ 特願 昭60-130678

㊱ 発 明 者 吉 野 彰 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

㊲ 発 明 者 実 近 健 一 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

㊳ 発 明 者 中 島 孝 之 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

㊴ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㊵ 代 理 人 弁理士 豊田 善雄

明 細 書

1. 発明の名称

二次電池

2. 特許請求の範囲

(1) 構成要素として少なくとも、正、負電極、セパレーター、非水電解液からなる二次電池であって、下記Ⅰ及び/又は下記Ⅱを正、負いずれか一方の極の活物質として用いることを特徴とする二次電池。

Ⅰ：層状構造を有し、一般式



(但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、Mは遷移金属であり、NはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも一種を置き、x, y, zは各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表わす。)

で示される複合酸化物。

Ⅱ：BET法比表面積A (m^2/g)が $0.1 < A < 100$

の範囲で、かつX線回折における結晶厚み L_c (Å) と真密度 ρ (g/cm^3) の値が下記条件 $1.70 < \rho < 2.18$ かつ $10 < L_c < 120$ Å-189を満たす範囲にある炭素質材料のn-ドーブ体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新風な二次電池、更には小型、軽量二次電池に関する。

〔従来技術〕

近年、電子機器の小型化、軽量化は目覚ましく、それに伴い電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に大きい。一次電池の分野では既にリチウム電池等の小型軽量電池が実用化されているが、これらは一次電池であるが故に繰り返し使用できず、その用途分野は限られたものであった。一方、二次電池の分野では従来より鉛電池、ニッケル-カドミ電池が用いられてきたが兩者共、小型軽量化という点で大きな課題を有している。かかる観点から、非水系二次電池が非常に注目されてきているが、未だ実用化に至ってい

特開昭62-90863 (2)

ない。その理由の一つは該二次電池に用いる電極活物質でサイクル性、自己放電特性等の実用物性を満足するものが見出されていない点にある。

一方、従来のニッケル-カドミ電池、鉛電池などと本質的に異なる反応形式である層状化合物のインターカレーション、又はドーピング現象を利用した新しい群の電極活物質が注目を集めている。

かかる新しい電極活物質は、その充電、放電における電気化学的反応において、複雑な化学反応を起こさないことから、極めて優れた充放電サイクル性が期待されている。

例えば層状化合物のインターカレーションを利用した例として層状構造を有するカルコゲナイト系化合物が注目されている。例えば Li_2TiS_2 、 Li_2MoS_2 等のカルコゲナイト系化合物は比較的優れたサイクル性を有しているものの、起電力が低く Li 金属を負極に用いた場合でも、実用的な放電電圧はせいぜい2V前後であり、非水系電池の特徴の一つである高起電力という点で満足されるも

のではなかった。一方、同じく層状構造を有する $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 Li_2CoO_2 、 Li_2NiO_2 等の金属酸化物系化合物は高起電力という特徴を有する点で注目されている。しかしながらこれらの金属酸化物系化合物はサイクル性、利用率、即ち実際に、充放電に利用し得る割合、更には充放電時における過電圧といった面での性能が劣り、やはり未だ実用化に至っていない。

特に、特開昭55-138131号で開示されている Li_2CoO_2 、 Li_2NiO_2 等の二次電池正極は Li 金属を負極として用いた場合4V以上の起電力を有し、しかも理論的エネルギー密度(正極活物質当り)は1,100Whr/kg以上という驚異的な値を有しているにも拘らず、実際に充放電に利用し得る割合は低く、理論値には程遠いエネルギー密度しか得られない。

一方、ドーピング現象を利用した電極活物質の例として、例えば導電性高分子を電極材料に用いた新しいタイプの二次電池が例えば特開昭58-138483号公報に記載されている。しかしながら、

かかる導電性高分子を用いた二次電池も、不安定性、即ち低いサイクル性、大きな自己放電等の問題点が未解決で未だ実用化に至っていない。

又、特開昭58-35881、特開昭58-173979、特開昭59-207588号公報には、活性炭等の高表面積炭素材料を電極材料に用いることが提案されている。かかる電極材料はドーピング現象と異なるその高表面積に基く電気二重層形成によると思われる特異な現象が見出されており、特に正極に用いた場合に優れた性能を発揮するとされている。又、一部には負極にも用いられることが記載されているが、かかる高表面積炭素材料を負極として用いた場合はサイクル特性、自己放電特性に大きな欠点を有しており、又、利用率、即ち炭素1原子当りに可逆的に出入りし得る電子、(又は対陽イオン)の割合が極めて低く、0.05以下、通常は0.01~0.02であり、これは二次電池の負極として用いた場合重量、体積共に極めて大きくなることを意味し、実用化に際しての大きな欠点を有している。

又、特開昭58-209884号公報にはフェノール系繊維の炭化物で水素原子/炭素原子の比が0.33~0.15の範囲の炭素質材料を電極材料に用いることが記載されている。主に陰イオンでp-ドーブル正極材料として用いた場合に優れた特性を発揮するとされており、同時に陽イオンでn-ドーブル負極材料として用い得る旨の記載もなされている。しかしながら、かかる材料もやはりそのn-ドーブル体を負極として用いた場合、サイクル性、自己放電特性に大きな欠点を有すると共に、利用率も極めて低く実用上大きな欠点を有するものであった。

又、古くから黒鉛層間化合物を二次電池電極材料として用いられ得ることが知られており、特に Br° 、 ClO_4° 、 BF_4° イオン等の陰イオンを取り込んだ黒鉛層間化合物を正極として用いることは公知である。一方 Li° イオン等の陽イオンを取り込んだ黒鉛層間化合物を負極として用いることは当然考えられ、事実、例えば特開昭59-143280号公報に、陽イオンを取り込んだ黒鉛層間化合物を負極

特開昭62-90863 (3)

として用いることが記載されている。

しかしながらかかる陽イオンを取り込んだ層状化合物は極めて不安定であり、特に電解液と極めて高い反応性を有していることは、エイ・エヌ・デイ (A.N. Day) 等の「ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー (Journal of Electrochemical Society) vol 117 No2 P.222 ~ 224 1970年」の記載から明らかであり、層状化合物を形成し得る黒鉛、グラファイトを負極として用いた場合、自己放電等電池としての安定性に欠けると共に、前述の利用率も極めて低く実用に耐え得るものではなかった。

[発明が解決しようとする問題点]

前述の如く、インターカレーション又はドーピングを利用した新しい群の電極活物質は本来期待されている性能は未だに実用的な観点からは実現されていないのが現状である。

[問題点を解決するための手段及び作用]

本発明は前述の問題点を解決し、電池性能、特にサイクル性、自己放電特性に優れた高性能、高

エネルギー密度の小型軽量二次電池を提供するためになされたものである。

本発明によれば、構成要素として少なくとも、正、負電極、セパレーター、非水電解液からなる二次電池であって、下記Ⅰ及び/又は下記Ⅱを正、負いずれか一方の極の活物質として用いることを特徴とする二次電池が提供される。

Ⅰ：層状構造を有し、一般式



(但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、Mは遷移金属であり、NはAl, La, Snの群から選ばれた少なくとも一種を要し、x, y, zは各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表わす。)

で示される複合酸化物。

Ⅱ：BET法比表面積A (m^2/g)が $0.1 < A < 100$ の範囲で、かつX線回折における結晶厚み L_c (Å) と真密度 ρ (g/cm^3) の値が下記条件 $1.70 < \rho < 2.18$ かつ $10 < L_c < 120\rho - 189$ を満た

す範囲にある炭素質材料のn-ドーパ体。

本発明の新規な層状複合金属酸化物は一般式 $A_x M_y N_z O_2$ で示されるものであって、Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種、例えばLi, Na, Kであり、中でもLiが好ましい。xの値は充電状態、放電状態により変動し、その範囲は $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。即ち充電により A^+ イオンのディインターカレーションが起こり、xの値は小さくなり、完全充電状態においてはxの値は0.05に達する。又、放電により A^+ イオンのインターカレーションが起こりxの値は大きくなり、完全放電状態においてはxの値は1.10に達する。

又、Mは遷移金属を表わし、中でもNi, Coが好ましい。yの値は充電、放電により変動しないが、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ の範囲である。yの値が0.85未満及び1.00を越す場合には二次電池用活物質として十分な性能、即ちサイクル性の低下、過電圧の上昇等の現象が発生し好ましくない。

NはAl, La, Snの群から選ばれた少なくとも一

種であり、中でもSnが好ましい。本発明の新規な二次電池用活物質において、Nの働きは極めて重要であり、サイクル性の向上、特に深い充電、深い放電サイクルにおいて極めて優れたサイクル性を発揮する。zの値は充電、放電により変動しないが、 $0.001 \leq z \leq 1.10$ の範囲、好ましくは $0.005 \leq z \leq 0.075$ の範囲である。zの値が0.001未満の場合、Nの効果は充分発揮されず、前述の深い充電、深い放電におけるサイクル性が低いと共に、深い充電時における過電圧が著しく上昇し好ましくない。又、zの値が0.10を越す場合には、吸湿性が余りに強くなり、扱いが困難になると共に、二次電池用活物質としての基本特性が損われ好ましくない。

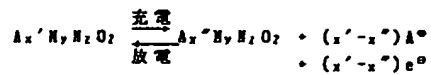
かかる本発明の新規な二次電池用活物質用複合酸化物を製造するには、A, M, N各々の金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機塩等とを混合せしめた後、空气中又は酸素雰囲気下において $600^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 、好ましくは $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得られる。

特開昭62-90863 (4)

焼成時間は通常5～48時間程度で充分である。かかる方法により得られる $A_xM_yN_zO_2$ は、二次電池正極としての放電状態、即ち x の値は通常0.90～1.10の範囲のものが得られる。

かくして得られる $A_xM_yN_zO_2$ は前述の如く充電、放電によるディインターカレーション反応、及びインターカレーション反応により、 x の値は $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲を変動する。

該反応を式で示せば、



で表わされる。(ここで x' は充電前の x の値を表わし、 x'' は充電後の x の値を表わす。)

前述の利用率は下式

$$\text{利用率} = \frac{x' - x''}{y + z} \times 100 \quad (\%)$$

で定義される値である。

本発明の新規な非水系二次電池用活物質はこの

利用率が大きいことを特徴とし、即ち深い充電、放電に対し極めて安定なサイクル性を有する。

本発明の新規な二次電池活物質用複合酸化物は、Li標準電位に対し、3.9～4.5 Vと非常に高な電位を有し、特に非水二次電池の正極として用いた場合に特に優れた性能を発揮する。

一方、本発明で用いられる炭素質材料は後述のBET法比表面積 A (m^2/g)が0.1より大きく、100未満でなければならない。好ましくは0.1より大きく50未満、更に好ましくは0.1より大きく25未満の範囲である。

0.1 m^2/g 以下の場合には余りに表面積が小さく、電極表面での円滑な電気化学的反応が進行しにくく好ましくない。又、100 m^2/g 以上の比表面積を有する場合は、サイクル寿命特性、自己放電特性、更には電流効率特性等の面で特性の低下が見られ好ましくない。かかる現象は余りに表面積が大きいが故に電極表面での種々の腐反応が起こり、電池性能に悪影響を及ぼしているものと推察される。

又、後述のX線回折における結晶厚み l_c (Å)と真密度 ρ (g/cm^3)の値が下記条件、即ち $1.70 < \rho < 2.18$ かつ $10 < l_c < 120\rho - 189$ の範囲でなければならない。好ましくは $1.80 < \rho < 2.18$ かつ $15 < l_c < 120\rho - 198$ かつ $l_c > 120\rho - 227$ の範囲、更に好ましくは $1.98 < \rho < 2.18$ かつ $15 < l_c < 120\rho - 198$ かつ $l_c > 120\rho - 227$ の範囲の範囲である。

本発明において、該炭素質材料のn-ドープ体を安定な電極活物質として用いる場合、前述のX線回折における結晶厚み l_c (Å)と真密度 ρ (g/cm^3)の値は極めて重要である。

即ち、 ρ の値が1.70以下又は l_c の値が10以下の場合は、炭素質材料が十分に炭化していない、即ち炭素の結晶成長が進んでおらず、無定形部分が非常に多いことを意味する。又、その為、この範囲にある炭素質材料はその炭化過程において表面積が必然的に大きくなり、本発明の範囲のBET法比表面積の値を逸脱する。かかる炭素質材料のn-ドープ体は極めて不安定であり、ドープ量も低

く、実質的にn-ドープ体として安定に存在することができず、電池活物質として用いることはできない。

一方、 ρ の値が2.18以上又は l_c の値が $120\rho - 189$ の値以上の場合、炭素質材料の炭化が余りに進み過ぎ、即ち炭素の結晶化の進んだ黒鉛、グラファイトに近い構造を有していることを意味する。

かかる炭素質材料の構造を示すパラメーターとして、本発明で限定する、真密度 ρ (g/cm^3)、結晶厚み l_c (Å)、BET法比表面積 A (m^2/g)以外に、例えばX線回折における層間面間隔 d_{002} (Å)が挙げられる。かかる面間隔 d_{002} (Å)の値は結晶化の進行と共に小さくなり、特に限定はしないが、3.43 Å未満、更には3.48 Å未満の値を有する炭素質材料は、本発明で限定する範囲から逸脱する。

一方、前記ラーマンスペクトルにおける強度比 $R(I_{1380cm^{-1}}/I_{1580cm^{-1}})$ の値も又、炭素質材料の構造を示すパラメーターであり、かかる強度

特開昭62-90863 (5)

比Rは結晶化の進行と共に小さくなり、特に限定はしないが0.6未満又は2.5以上の範囲、更には0.7未満又は2.5以上の範囲の値を有する炭素質材料は本発明で限定する範囲から逸脱する。

前述の如く、黒鉛、グラファイトは規則的な層状構造を有しており、かかる構造の炭素質材料は種々のイオンをゲストとする層間化合物を形成すること、特に C_{20}° 、 BF_4° 等の陰イオンとのP型の層間化合物は高い電位を有し、二次電池正極として用いようとの試みは古くからなされている。かかる目的の場合層間化合物を形成し易いことが必須条件であり、例えば特開昭80-38315号公報に記載の如く、前記ラーマン強度比R($11380\text{cm}^{-1}/11580\text{cm}^{-1}$)は可及的に小さいこと、即ち、 ρ の値及び Ic の値は可及的に大きいことが必須条件であった。

本発明者らは別の観点から炭素質材料に陰イオンではなく Li° イオン等の陽イオンを取り込ませることを種々検討する過程において意外な事実を見出した。即ち Li° イオン等の陽イオンを取り込

ませる場合、該炭素質材料はある程度の不規則構造を有している方が優れた特性を有することを見出した。即ち、 ρ の値が2.18以上、又は Ic の値が120 μ -189の値以上を有する炭素質材料を用いた場合、前述の如く、黒鉛、グラファイト的な挙動が発現し、サイクル寿命特性、自己放電特性が悪く、更には利用率が著しく低く、極端な場合二次電池として実質的に備かない場合もあり好ましくない。

かかる本発明の条件を満たす炭素質材料として例えば、種々の有機化合物の熱分解、又は焼成炭化により得られる。この場合、熱処理温度条件は重要であり、前記の如く、余りに熱処理温度が低い場合には炭化が十分でなく、電気導度の小さいのみならず本発明の条件とする炭素質材料とならない。その温度下限は物により若干異なるが、通常800℃以上、好ましくは800℃以上である。更に重要なのは熱処理温度上限であり、通常黒鉛、グラファイトや炭素繊維製造で行われている3,000℃に近い温度での熱処理は、結晶の成長が

余りに進み過ぎ、二次電池としての機能が著しく損われる。2,400℃以下、好ましくは1,800℃以下、更には1,400℃以下が好ましい範囲である。かかる熱処理条件において、昇温速度、冷却速度、熱処理時間等は目的に応じ任意の条件を選択することができる。又、比較的低温領域で熱処理をした後、所定の温度に昇温する方法も採用される。

本発明の条件範囲を満たす炭素質材料の一例を示せば、例えば気相成長法炭素繊維が挙げられる。該気相成長法炭素繊維は例えば、特開昭59-207823号公報に記載の如く、ベンゼン、メタン、一酸化炭素等の炭素源化合物を遷移金属触媒等の存在下気相熱分解(例えば800℃～1500℃の温度において)せしめて得られる炭素質材料であり、公知のこれに類する方法によって得られる全てのものを言い、繊維を基材上(例えば、セラミックス、グラファイトの基板、カーボンファイバー、カーボンブラック、セラミックス粒子等である。)に生成せしめる方法や気相に生成せしめ

る方法等が知られている。通常かかる方法により繊維状、即ち炭素繊維として得られるが、本発明においては繊維状としてそのまま用いても良いが、粉碎された粉粒状として用いても良い。

かかる気相成長炭素繊維が黒鉛化炭素の典型例であることは公知の事実である。即ち熱処理により極めて容易に黒鉛グラファイト化するという特徴を有している。通常かかる熱処理は2400℃以上の温度下で行われる。かくして得られる黒鉛化炭素繊維は極めて結晶構造の整った黒鉛材料として種々の特徴が既に報告されており、例えば遠藤らが「シンセティック・メタルズ(Synthetic Metals) vol 7 P. 203, 1983年」に記載の如く Br° 等の陰イオンと極めて容易に層間化合物を形成すること、更にはかかる陰イオンとの層間化合物を正極及び負極に用いて温度差電池をつくり得ることが知られている。しかしながら、かかる電池系は通常起電力が極めて低く実用に耐えるものではなかった。

一方、前述の如く、黒鉛、グラファイトは規則

特開昭62-90863 (6)

的な層状構造を有しており、かかる構造の炭素材料は種々のイオンをゲストとする層間化合物を形成すること、特に C_{20}^{+} 、 BF_4^{-} 等の陰イオンとの層間化合物は高い電位を有し、二次電池正極として用いようとの試みは古くからなされている。かかる目的の場合層間化合物を形成し易いことが必須条件であり、例えば特開昭80-38315号公報に記載の如く、3000℃近い熱処理をした黒鉛、グラファイト構造が必須条件であった。本発明者らは別の観点から炭素質材料に陰イオンではなく Li^{+} イオン等の陽イオンを取り込ませたロードープ体を種々検討する過程において意外な事実を見出した。即ち Li^{+} イオン等の陽イオンを取り込ませる場合、該炭素質材料は過度の熱履歴を経ない方が優れた特性を有することを見出した。

即ち本発明において用いられる気相成長炭素繊維は、製造工程も含めた最高の熱履歴温度が2400℃以下、好ましくは2000℃以下、特に1400℃以下が好適に用いられる。2400℃を越すとその

ロードープ体の特性に悪影響を与え好ましくない。

又、他の例を示せば、ピッチ系炭素質材料が挙げられる。本発明で用いられるピッチ類の一例を示せば、石油ピッチ、アスファルトピッチ、コールタールピッチ、原油分解ピッチ、石油スラッジピッチ等の石油、石炭の熱分解により得られるピッチ、高分子重合体の熱分解により得られるピッチ、テトラベンゾフェナジン等の有機低分子化合物の熱分解により得られるピッチ等が挙げられる。

本発明の条件を満たすピッチ系焼成炭化物を得るには熱履歴温度条件が重要であり、前述の如く高い温度での熱履歴は結晶化が進み過ぎた焼成炭化物を与え、ロードープ体の特性が著しく悪化する。熱履歴温度条件としては2,400℃以下、好ましくは1,800℃以下、更には1,400℃以下が好ましい範囲である。

又、温度下限としては少なくとも焼成炭化物として、電気電導度等の特性の発現し始める温度

800℃以上、更には800℃以上が好ましい範囲である。

かかるピッチ系焼成炭化物の具体例を示せば、ニードルコークス等が挙げられる。

更に本発明で用いられる炭素質材料を例示すれば、アクリロニトリルを主成分とする重合体の焼成炭化物が挙げられる。

本発明の条件を満たすアクリロニトリルを主成分とする重合体の焼成炭化物を得るには熱履歴温度条件が重要であり、前述の如く高い温度での熱履歴は結晶の余りに成長し過ぎた焼成炭化物を与え、そのロードープ体の特性が著しく悪化する。熱履歴温度条件としては2,400℃以下、好ましくは1,800℃以下、更には1,400℃以下が好ましい範囲である。

又、温度下限としては少なくとも焼成炭化物として、電気電導度等の特性の発現し始める温度800℃以上、更には800℃以上が好ましい範囲である。

本発明の炭素質材料が通常の黒鉛、グラファイ

トと異なるところは、層間化合物を形成し得るような層状構造を有していないことはX線分析、ラマン分析、真密度測定等の結果から明らかであること。事実本発明の条件範囲の炭素質材料は黒鉛、グラファイトと非常に層間化合物を形成し易い C_{20}^{+} 、 BF_4^{-} 、 Br^{-} 等の陰イオンは全く取り込まない、又は非常に取り込みにくいという事実がある。

又、前記特開昭58-35881号公報の例の如く、活性炭等の高表面積炭素材料に見られる表面での電気二重層形成、即ち一種のコンデンサー的挙動と異なり、本発明の場合、表面積と電池性能が全く相関性のないこと、むしろ逆に表面積が大きいと、電流効率、自己放電等の性能面においてマイナスになること等の事実がある。

かかる事実が従来公知の炭素材料で見出されている現象と異っており、二次電池活物質として用いた場合、次の特性を発揮する。サイクル寿命特性として少なくとも100回以上、ものにより300回以上、更には500回以上のサイクル寿命特

特開昭62-90863 (7)

性を有する。又、充放電における電流効率は少なくとも80%以上、ものにより95%以上、更には98%以上に達する。自己放電率は少なくとも30%/月以下、ものにより20%/月以下、更には10%/月以下に達する。更に本発明の条件を満たす炭素質材料の特徴の一つは利用率が非常に大きいことが挙げられる。

本発明で云う利用率とは炭素1原子当りに可逆的に出入りし得る電子（又は対陽イオン）の割合を意味し、下式で定義される。

$$\text{利用率} = \frac{\text{充放電電気量 (Ahr 単位)}}{\frac{w \text{ (g 単位)}}{12} \times 28.8}$$

ここでwは用いた炭素質材料の重量 (g 単位) を表わす。

本発明において利用率は少なくとも0.08以上、更には0.15以上に達し、少ない重量、体積で多くの電気量を蓄えることが可能である。

本発明の炭素質材料のn-ドープ体は二次電池活

物質として用いた場合優れた性能を発揮し、特に負極活物質として用いた場合、更に優れた性能を発揮する。

次に本発明の活物質を用いた二次電池について述べる。本発明の二次電池用活物質を用い、電極を製造するに際し、該活物質は種々の形状で用いることができる。

即ち、フィルム状、繊維状、粉末状等任意の形状で目的に応じ用いられるが、特に粉末状で用いる場合には、該活物質をシート状等任意の形状に成形して用いることができる。

成形方法としては、活物質をテフロン粉末、ポリエチレン粉末等の粉末状バインダーと共に混合し圧縮成形する方法が一般的である。

更に好ましい方法として溶媒に溶解及び/又は分散した有機重合体をバインダーとして電極活物質を成形する方法が挙げられる。

従来より非水系電池は高エネルギー密度、小型軽量といった性能面では優れているものの、水系電池に比べ出力特性に難点があり、広く一般に用

いられるまでに至っていない。特に出力特性が要求される二次電池の分野ではこの欠点が実用化を妨げている一つの要因となっている。

非水系電池が出力特性に劣る原因は水系電解液の場合イオン電導度が高く、通常 $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ オーダーの値を有するのに対し、非水系の場合通常 $10^{-2} \sim 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ と低いイオン電導度しか有していないことに起因する。

かかる問題点を解決する一つの方法として電極面積を大きくすること、即ち薄膜、大面積電極を用いることが考えられる。

前記方法は、かかる薄膜、大面積電極を得るのに特に好ましい方法である。

かかる有機重合体をバインダーとして用いるに際しては、該有機重合体を溶媒に溶解せしめたバインダー溶液に電極活物質を分散せしめたものを塗工液として用いる方法、又、該有機重合体の水乳分散液に電極活物質を分散せしめたものを塗工液として用いる方法、予め予備成形された電極活物質に該有機重合体の溶液及び/又は分散液を

塗布する方法等が一例として挙げられる。用いるバインダー量は特に限定するものではないが、通常、電極活物質100重量部に対し0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲である。

ここで用いられる有機重合体は特に限定されるものではないが、該有機重合体が25℃、周波数1kHzにおける比誘電率が4.5以上の値を有する場合、特に好ましい結果をもたらす、特に電池性能として、サイクル性、過電圧等の面で優れた特性を有する。

かかる条件を満たす有機重合体の一例を示せば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロブレン、塩化ビニリデン等の重合体もしくは共重合体、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、多硫化ゴム等が挙げられる。

かかる方法により電極を製造するに際し、前記塗工液を基材上に塗布乾燥することにより成形される。この時要すれば集電体材料と共に成形しても良いし、又、別法としてアルミ箔、銅箔等の集

特開昭62-90863 (8)

電体を基材として用いることもできる。

本発明の活物質を用いて製造される電池電極には、前記バインダー、導電補助剤、その他添加剤、例えば増粘剤、分散剤、増量剤、粘着補助剤等が添加されても良いが、少なくとも本発明の活物質が25重量%以上含まれているものを言う。

導電補助剤としては、金属粉、導電金属酸化物粉、カーボン等が挙げられる。特にかかる導電補助剤の添加は本発明のI: $A_xM_yN_zO_2$ を用いる場合に顕著な効果が見出される。

中でも、好ましい結果を与えるのはカーボンであり、通常I: $A_xM_yN_zO_2$ 100重量部に対し1~30重量部の添加により著しい過電圧の低下効果が現れ、優れたサイクル特性を発揮する。

ここで云うカーボンとは、本発明で限定する炭素質材料IIとは全く異なる特性が要求されるものであり、必ずしも特定されたカーボンを意味するものではない。

かかるカーボンとして、グラファイト、カーボンブラック等が挙げられる。特に好ましい組合

として、平均粒径0.1~10 μ のカーボンと平均粒径0.01 μ ~0.08 μ のカーボンを配合して用いた場合、特に優れた効果を与える。

前述の如く本発明の活物質I: $A_xM_yN_zO_2$ は正極として用いた場合に特に優れた性能を発揮するが、この時用いられる負極としては特に限定されないが、Li、Na等の軽金属又はその合金負極、 $Li_xFe_2O_3$ 、 $Li_xFe_3O_4$ 、 Li_xWO_2 等の金属酸化物系負極、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子負極、気相成長法炭素繊維、ピッチ系カーボン、ポリアクリロニトリル系炭素繊維等の炭素質材料負極等が挙げられる。

一方、本発明の活物質IIは、前述の如く負極として用いた場合に特に優れた性能を発揮するが、この時用いられる正極としては特に限定されないが、一例で示せば、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 、 $Li_{(1-x)}NaO_2$ 、 $Li_{(1-x)}CoO_2$ 、 $Li_{(1-x)}NiO_2$ 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} が挙げられる。

特に好ましい組合せとして、本発明の活物質I: $A_xM_yN_zO_2$ を正極として、本発明の活物質IIを

負極として用いる組合せが最も好ましい。

本発明の非水系二次電池を組立てる場合の基本構成要素として、前記本発明の活物質を用いた電極、更にはセパレーター、非水電解液が挙げられる。セパレーターとしては特に限定されないが、織布、不織布、ガラス織布、合成樹脂微多孔膜等が挙げられるが、前述の如く、薄膜、大面積電極を用いる場合には、例えば特開昭58-59072号に開示される合成樹脂微多孔膜、特にポリオレフィン系微多孔膜が、厚み、強度、膜抵抗の面で好ましい。

非水電解液の電解質としては特に限定されないが、一例を示せば、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 CF_3SO_3Li 、 $LiPF_6$ 、 LiI 、 $LiAlCl_4$ 、 $NaClO_4$ 、 $NaBF_4$ 、 NaI 、 $(n-Bu)_4N^+ClO_4^-$ 、 $(n-Bu)_4N^+BF_4^-$ 、 KPF_6 等が挙げられる。又、用いられる電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル

系化合物、スルホラン系化合物等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。更に好ましくは環状カーボネート類である。

これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグリム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

更に要すれば、集電体、端子、絶縁板等の部品

特開昭62-90863 (9)

を用いて電池が構成される。又、電池の構造としては、特に限定されるものではないが、正極、負極、更に要すればセパレーターを単層又は複層としたペーパー型電池、積層型電池、又は正極、負極、更に要すればセパレーターをロール状に巻いた円筒状電池等の形態が一例として挙げられる。

【発明の効果】

本発明の電池は小型軽量であり、特にサイクル特性、自己放電特性に優れ、小型電子機器用、電気自動車用、電力貯蔵用等の電源として極めて有用である。

【実施例】

以下、実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明する。

尚、X線回折は「日本学術振興会法」に準じて行った。また、真密度は、炭素質材料をメノウ乳鉢で150メッシュ標準篩を通過するように粉碎した粉末を試料とし、25℃でプロモホルム、四塩化炭素混合溶液を用いる浮沈法により測定した。真

これをSUSネットにはさみ、第1図に示す電池の負極とした。

一方、炭酸リチウム1.05モル、酸化コバルト1.90モル、酸化第2スズ0.084モルを混合し、850℃で5時間仮焼した後、空气中で850℃、12時間焼成したところ、 $\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.95}\text{Sn}_{0.042}\text{O}_2$ の組成を有する複合酸化物を得た。この複合酸化物をボールミルで平均3μmに粉碎した後、複合酸化物1重量部に対し、アセチレンブラック0.1重量部、ポリアクリロニトリル（比誘電率5.59）のジメチルホルムアミド溶液（濃度2wt%）1重量部と混合した後、15μmアルミ箔1cm×5cmの片面に100μmの膜厚に塗布した。

これをSUSネットではさんだものを正極とし、0.6モル濃度の LiClO_4 プロピレンカーボネート溶液を電解液として電池評価を行った。

セパレーターとして、ポリエチレン微多孔膜35μmを用いた。

定電流2mAで充電を50分行ったところ、開放端

密度が分布を有する試料に関しては、粉末粒子の全体の約50%が沈降するところの値を測定値とした。

比誘電率の測定は下記の条件で行った。

(測定温度) 25℃
(測定周波数) 1kHz
(試料形状) 0.5mmシート
(測定装置) TR-10C型誘電体積測定器
(安藤電気株式会社)

実施例1

アントラセン油をAr雰囲気下で室温より5℃、1分で昇温し、1200℃で1時間焼成炭化した。この炭素質材料のBET表面積、X線回折から得られる $\text{Li}(\text{OH})$ 、真密度はそれぞれ80m²/g、25Å、2.01g/cm³であった。この試料をボールミル粉碎した平均粒径2μmの粉末1重量部をニトリルゴム（比誘電率17.3）のメチルエチルケトン溶液（2wt%濃度）2.5重量部と混合し塗工液とし、10μmの銅箔1cm×5cmの表面に75μmの厚みに塗膜した。

子電圧3.9Vを示した。この充電により、炭素1原子当り取り込まれた Li^+ イオンの割合、即ち、利用率は0.12であった。この後、同じく定電流2mAで2.7Vまで放電を行った。この時の充電電圧及び放電電圧は第2図に示す通りであり、過電圧は0.04Vと極めて低かった。以後、定電流2mAの充放電サイクル（充電終止電圧3.95V、放電終止電圧2.7V）を行った。サイクルに伴う電流効率及び利用率の変化を第3図-Aに示す。5サイクル目でのエネルギー密度（負極活物質当り）は911Whr/kgであった。

又、この電池の720時間、25℃放置での自己放電率は15%であった。

実施例2～6、比較例1～5

第1表に示す炭原料を同じく第1表に示す処理条件で焼成炭化、もしくは熱処理して得られた炭素質材料を用い、実施例1と同様の電池評価を行った。

このテストにおいて、電流効率及び炭素1原子当り可逆的に取り込まれる Li^+ イオンの割合、即

特開昭62-90863 (10)

ち利用率は第1表に示す通りであった。

併せてBET表面積、X線回折から得られる $Lc(002)$ 、真密度を示す。

又、比較例2については、長期サイクルにおける電流効率、及び利用率の変化を第3図-Bに示す。5サイクル目でのエネルギー密度（負極活性物質当り）は288Whr/kgであった。尚、この比較例2での電池の720時間（25℃）放置での自己放電は85%であった。

第 1 表

	基 原 料	処 理 条 件	BET 表面積 (m^2/g)	$Lc(002)$ (Å)	面間隔 d_{002} (Å)	真 密 度 (g/cm^3)	R I_{1380}/I_{1580} (cm^{-1}/cm^{-1})	利 用 率 (負極)	電流効率 (%)
実施例2	アントラセン油	実施例1試料を 1400℃、30分 (Ar中)	23	45	3.45	2.12	0.81	0.11	94
比較例1	同 上	実施例1試料を 3000℃、30分 (Ar中)	9	500	3.38	2.20	0.69	0	0
実施例3	テトラベンゾ フェナジン	5℃/分で昇温 1200℃、1時間 (Ar中)	33	25	3.48	1.98	1.22	0.12	95
実施例4	同 上	実施例3試料を 1800℃、30分 (Ar中)	21	55	3.48	2.14	1.03	0.10	91
比較例2	同 上	実施例3試料を 3000℃、30分 (Ar中)	11	280	3.39	2.19	0.49	0.08	89
実施例5	コールタール	5℃/分で昇温 1400℃、1時間 (Ar中)	17	35	3.48	2.08	0.93	0.09	90
比較例3	塩化ビニル	300℃、1時間 (空气中) 5℃/分で昇温 1000℃、1時間 (Ar中)	755	<10	3.69	2.05	1.67	0.11	87
実施例6	同 上	比較例3試料を 1400℃、30分 (Ar中)	4	36	3.50	1.95	1.19	0.10	92
比較例4	同 上	比較例3試料を 1800℃、30分 (Ar中)	4	59	3.45	1.90	1.21	0.04	81
比較例5	塩化ビニリデン	昇温5℃/分 140℃、30分 (空气中) 1000℃、1時間 (Ar中)	856	<10	3.69	2.02	1.92	0.08	58

特開昭62-90863 (11)

実施例7、比較例6

実施例1における負極活物質のバインダーとして、第2表に示すバインダーを用いる以外、全く同様の電池評価を行った。この時の充電終止電圧、過電圧を併せて第2表に示す。

第2表

	バインダー	比容量	溶媒	充電終止電圧 (V)	過電圧 (V)
実施例7	フッ素ゴム	13.8	メチルエチルケトン	3.88	0.05
比較例6	ブチルゴム	2.38	トルエン	4.80	0.03

実施例8～10

実施例1において電解液として0.8モル濃度の LiClO_4 プロピレンカーボネート溶液のかわりに第3表に示す電解液を用いる以外、全く同様の電池評価を行った。その結果を併せて第3表に示す。

第3表

	電解液	利用率 (負極)	電流効率 (%)	過電圧 (V)
実施例8	0.8M LiBF_4/PC	0.12	97.5	0.04
実施例9	0.8M $\text{LiClO}_4/\text{プロピレンカーボネート}$	0.12	98.8	0.05
実施例10	0.8M $\text{LiClO}_4/\text{プロピレンカーボネート}$	0.11	98.8	0.05

*PC = プロピレンカーボネート

実施例11

ベンゼンにビスシクロペンタジエニル鉄を1重量%溶解し、原料液とした。

カンタル線ヒーターを有する管状炉に内径80φのアルミナ質炉芯管を横置に設置し、両端をゴム栓でシールした。片方の栓には原料液を導入する内径8φのアルミナ質パイプを貫通せしめ、該パイプの一端は予め測定した炉内温度の510℃の位置で、炉管中心部に出口がくるように設置した。該パイプの他端は炉外に出されて、ゴムチューブで定量ポンプに接続した。定量ポンプには原料液を不活性ガスで加圧して定量ポンプへ送るものと

した。また、原料導入側のゴム栓にはさらに同径のパイプを貫通せしめて、ゴムチューブを介して、炉内型換用の不活性ガスおよび繊維生長の補助として水素ガスを導入する。これらのガスはバルブによって、任意に切変えられるものとした。一方、他端のゴム栓には内径8φのアルミナ質パイプを設けて、ゴムチューブを介して排出ガスを排出できるようにした。

先ず炉内を不活性ガスで置換した後、水素ガスに切換えて炉中心の温度が1200℃になるよう昇温した。このときパイプ出口の温度は500℃であった。水素ガス1000cc/minの流量で供給しつつ、原料液を1cc/minの量で約15分間供給した。その結果600～1200℃の帯域に7.1gの炭素繊維が得られた。この炭素繊維は平均径約4μφ、BET表面積、真密度、X線回折により得られた面間隔 d_{002} 、 $l_c(002)$ はそれぞれ9 m^2/g 、2.03g/cm³、3.54Å、38Åであった。この気相成長炭素繊維5mgを1cm×5cmのシート状にした後SUSネットにはさみ、第1図に示す電池の負極とした。

一方、1cm×5cm×0.1cmのシート状に成形した LiCoO_2 をSUSネットではさんだものを正極とし、 LiClO_4 の0.8Mプロピレンカーボネート溶液を電解液として電池評価を行った。

尚、セパレーターとしてポリプロピレン不織布を用いた。

定電流2mAで充電を50分行ったところ、開放端子電圧3.8Vを示した。この充電により炭素1原子当たり取り込まれた Li^+ イオンの割合、即ち利用率は0.15であった。以後定電流2mAの充放電サイクル（充電終止電圧3.35V、放電終止電圧2.70V）を行った。サイクルに伴う電流効率及び利用率の変化を第4図-Aに示す。5サイクル目でのエネルギー密度（負極活物質当り）は1139Whr/kgであった。又、この電池の720時間放置での自己放電率は7%であった。

実施例12～15、比較例7～8

実施例11で得られた気相成長炭素繊維をAr雰囲気下で第4表に示す温度で30分間熱処理を行った後、実施例11と全く同様の操作で電池評価を行っ

特開昭62-90863 (12)

た。このテストにおいて電流効率及び炭素1原子
当り可逆的に取り込まれる Li^+ イオン即ち利用率
は第4表に示す通りであった。

同時に熱処理後の試料のBET 表面積、真密度、
X線回折により得られた $LiCoO_2$ の値も第4表に
示す。

第 4 表

	熱処理温度	可逆的に取り込まれる Li^+ イオン (炭素1原子当り)	面閉鎖 degree (%)	電流効率 (%)	BET 表面積 (m^2/g)	$LiCoO_2$ (%)	真密度 (g/cm^3)	R $11300/11580$ (cm^{-1}/cm^{-1})
実施例12	1,100°C	0.151	3.53	88.9	8	40	2.03	0.98
実施例13	1,400°C	0.141	3.51	87.8	6	45	2.08	0.88
実施例14	1,800°C	0.088	3.48	96.8	4	54	2.10	0.82
実施例15	1,800°C	0.091	3.47	96.5	3	60	2.12	0.84
比較例7	2,400°C	0.083	3.43	81.0	3	210	2.15	0.14
比較例8	2,700°C	0	3.38	0	2	280	2.16	0.08

特開昭62-90863 (13)

実施例16

実施例11で得られた気相成長炭素繊維をボールミルで粉碎し、平均粒径4 μ mの気相成長炭素繊維粉碎物を得た。この粉碎物9重量部に粉末ポリエチレン1重量部を混合したものをSUSネット上に250kg/cm²の圧力で成形し、1cm \times 5cmのシート状テストピースを得た。

このテストピースを負極として実施例1と全く同様の電池テストを行った。結果を第4図-Bに示す。

実施例17

ベンゼンにビスシクロペンタジエニル鉄を1重量%溶解し、原料液とした。

カンタル線ヒーターを有する管状炉に内径80 ϕ のアルミナ質炉芯管を横型に設置し、両端をゴム栓でシールした。片方の栓には原料液を導入する内径6 ϕ のアルミナ質パイプを貫通せしめ、該パイプの一端は予め測定した炉内温度の510 $^{\circ}$ Cの位置で、炉管中心部に出口がくるように設置した。該パイプの他端は炉外に出されて、ゴムチューブ

で定量ポンプに接続した。定量ポンプには原料液を不活性ガスで加圧して定量ポンプへ送るものとした。また、原料導入側のゴム栓にはさらに同径のパイプを貫通せしめて、ゴムチューブを介して、炉内置換用の不活性ガスおよび繊維生長の補助として水素ガスを導入する。これらのガスはバルブによって、任意に切変えられるものとした。一方、他端のゴム栓には内径8 ϕ のアルミナ質パイプを設けて、ゴムチューブを介して排出ガスを排出できるようにした。

先ず炉内を不活性ガスで置換した後、水素ガスに切換えて炉中心の温度が1200 $^{\circ}$ Cになるよう昇温した。このときパイプ出口の温度は500 $^{\circ}$ Cであった。水素ガス2500cc/minの流量で供給しつつ、原料液を2.5cc/minの量で3分間供給した。その結果800 $^{\circ}$ C \sim 1200 $^{\circ}$ Cの帯域に3.7gの炭素繊維が得られた。この気相成長炭素繊維は平均径0.2 μ m、BET表面積、真密度、X線回折により得られた $L_c(002)$ はそれぞれ18m²/g、2.04g/cm³、45 \AA であった。この気相成長炭素繊維を用い、実施例11

と全く同じ電池評価を行った。端子電圧は3.0Vであり、取り込まれたLi⁺イオンの割合、即ち利用率は炭素1原子当たり0.14であった。又、電流効率は93%であった。

比較例9

実施例16において気相成長炭素繊維粉碎物の代りに、市販黒鉛粉末（ロンザグラファイトKS 2.5、ロンザ社製、BET N₂比表面積22m²/g、真密度2.25g/cm³、面間隔 d_{002} =3.38 \AA 、 $L_c(002)$ >1000 \AA ）を用いた以外は全く同じ操作を行った。2mA定電流で1時間充電を行ったが、放電は不可能であり、可逆的に取り込まれるLi⁺イオンは0であった。

比較例10

実施例11において気相成長炭素繊維の代りに、市販活性炭炭素繊維（BET N₂比表面積450m²/g、真密度1.70g/cm³、面間隔 d_{002} =3.80 \AA 、 $L_c(002)$ <10 \AA ）を用いた以外は全く同じ操作を行った。

この時の電流効率、利用率の変化を第4図-Cに

示す。5サイクル目でのエネルギー密度（負極活性物質当たり）は228Wh/kgであった。

又、この電池の720時間（25 $^{\circ}$ C）放置での自己放電率は85%であった。

実施例18

ポリアクリロニトリル繊維を空气中230 $^{\circ}$ Cで1時間熱処理した後、Ar雰囲気下1,000 $^{\circ}$ Cで1時間熱処理を行った。この炭素質材料のBET表面積、真密度、X線回折から得られる面間隔 d_{002} 、 $L_c(002)$ はそれぞれ0.8m²/g、1.75g/cm³、3.80 \AA 、20 \AA であった。

この試料5mgを1cm \times 5cmのシート状にした後SUSネットにはさみ、第1図に示す電池の負極とした。一方、炭酸リチウム1.04モル、酸化コバルト1.88モル、酸化第2スズ0.10モルを混合し、850 $^{\circ}$ Cで5時間加熱した後空气中で850 $^{\circ}$ C、12時間焼成したところ、Li_{1.02}Co_{0.93}Sn_{0.05}O₂の組成を有する複合酸化物を得た。この複合酸化物をボールミルで平均3 μ mに粉碎した後、複合酸化物1重量部に対しグラファイト0.05重量部、アセ

特開昭62-90863 (14)

チレンブラック0.05重量部、ポリフッ化ビニリデン（比誘電率8.43）のジメチルホルムアミド溶液（濃度2wt%）1重量部と混合した後、15 μ mアルミ箔1cm \times 5cmの片面に100 μ mの膜厚に塗膜した。これをSUSネットではさんだものを正極とし、LiC₂O₄の0.8Mプロピレンカーボネート溶液を電解液として電池評価を行った。

尚、セパレーターとしてポリプロピレン不織布を用いた。

定電流2mAで充電を50分行ったところ、開放端子電圧3.8Vを示した。この充電により炭素1原子当たり取り込まれたLi⁺イオンの割合、即ち利用率は0.17であった。以後定電流2mAの充放電サイクル（充電終止電圧3.85V、放電終止電圧2.7V）を行った。サイクルに伴う電流効率及び利用率の変化を第5図-Aに示す。5サイクル目でのエネルギー密度（負極活性物質当たり）は1282Whr/kg、過電圧は0.04Vであった。又、この電池の720時間25℃放置での自己放電率は8%であった。

実施例19～22、比較例11～13

実施例18で得られた焼成炭化物を更に第5表に示す温度でAr雰囲気中で熱処理した後、実施例1と全く同じ操作を行い、電池評価を行った。

このテストにおいて電流効率及び炭素1原子当たり可逆的に取り込まれるLi⁺イオンの割合、即ち利用率は第5表に示す通りであった。

併せてX線回折により得られた面間隔d₀₀₂、Lc(002)、BET表面積、真密度の値を第5表に示す。

第 5 表

	熱処理温度	面間隔 d ₀₀₂ (Å)	Lc(002) (Å)	BET表面積 (m ² /g)	真密度 (g/cm ³)	R [1360/1 1500 (cm ⁻¹ /cm ⁻¹)]	利 用 率	電流効率 (%)
実施例18	1,100°C	3.57	18	4	1.72	1.15	0.159	98.9
実施例20	1,400°C	3.55	20	0.8	1.75	1.07	0.161	99.1
実施例21	1,800°C	3.53	22	0.8	1.75	1.01	0.093	95.9
実施例22	1,800°C	3.49	24	0.8	1.75	0.93	0.081	95.1
比較例11	2,400°C	3.48	30	0.8	1.75	0.83	0.051	83.1
比較例12	2,700°C	3.45	41	0.5	1.77	0.47	0.013	27.3
比較例13	3,000°C	3.41	45	0.5	1.81	0.32	0.010	11.1

特開昭62-90863 (15)

実施例23

粉末状のポリアクリロニトリルを空气中240℃で1時間熱処理した後、Ar雰囲気下で1,250℃で1時間熱処理し、BET 表面積、真密度、X線回折から得られる d_{002} 、 $Lc(002)$ の値が、それぞれ $9\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.80\text{ g}/\text{cm}^3$ 、 3.58 \AA 、 20 \AA 、平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ の炭素質粉末を得た。この粉末1重量部とポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液（濃度4 wt%）1重量部を混合した後、50 μm ニッケル箔 $1\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ の片面に $75\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚に製膜した。これをSUS ネットにはさみ負極とし、実施例10と全く同様の電池テストを行った。結果を第5図-Bに示す。

実施例24

アスファルトピッチをAr雰囲気下で、室温より10℃/分で昇温し、530℃で1時間保持した後、1150℃で1時間焼成炭化した。この炭素質材料のBET 表面積、真密度、X線回折から得られる面間隔 d_{002} 、 $Lc(002)$ の値はそれぞれ $47\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $2.00\text{ g}/\text{cm}^3$ 、 3.48 \AA 、 28 \AA であった。この試料を

ボールミル粉碎し、平均粒径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の粉碎物を得た。この粉碎物を実施例1のアントラセン油焼成炭化物の粉末のかわりに用いる以外全く同様の電池評価を行った。その結果を第6図-Aに示す。

尚、5サイクル目でのエネルギー密度（負極活物質当り）は $1218\text{ Whr}/\text{kg}$ であった。又、この電池の720時間、25℃放置での自己放電率は7%であった。

実施例25～32、比較例14～17

第6表に示す原料ピッチを同じく第6表に示す熱処理条件で焼成炭化して得られた炭素質材料を用い、実施例24と同様の電池評価を行った。このテストにおいて、電流効率及び炭素1原子当り可逆的に取り込まれる Li^+ イオンの割合、即ち利用率は、第6表に示す通りであった。併せてBET 表面積、X線回折から得られる $Lc(002)$ 、真密度を示す。

比較例18

実施例1においてアントラセン油焼成炭化物

の粉末のかわりに、市販活性炭（BET 表面積 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 、真密度 $1.70\text{ g}/\text{cm}^3$ 、面間隔 $d_{002} = 3.80\text{ \AA}$ 、 $Lc(002) < 10\text{ \AA}$ ）を用いた以外、全く同じ操作を行った。この時の電流効率、利用率の変化を第6図-Bに示す。5サイクル目でのエネルギー密度（負極活物質当り）は $217\text{ Whr}/\text{kg}$ であった。又この電池の720時間、25℃放置での自己放電率は88%であった。

特開昭62-90863 (16)

第 8 表

	原料ビッチ	熱処理条件			BET 表面積 (m^2/g)	$Lc(002)$ (Å)	面間隔 d_{002} (Å)	真密度 (g/cm^3)	R I_{1380}/I_{1500} (cm^{-1}/cm^{-1})	利用率 (%)	電線効率 (%)
		昇温速度 ($^{\circ}C/分$)	保持温度	炭化温度							
実施例25	アスファルト ビッチ	10	530 $^{\circ}C$ 1時間	1100 $^{\circ}C$ 1時間	62	29	3.49	1.98	1.08	0.17	98.9
実施例26	アスファルト ビッチ	10	530 $^{\circ}C$ 1時間	1400 $^{\circ}C$ 1時間	5.9	44	3.47	2.11	0.99	0.15	99.3
実施例27	アスファルト ビッチ	10	530 $^{\circ}C$ 1時間	1600 $^{\circ}C$ 1時間	4.1	88	3.44	2.15	0.78	0.080	95.1
比較例14	アスファルト ビッチ	20	530 $^{\circ}C$ 1時間	2700 $^{\circ}C$ 1時間	3.6	188	3.41	2.17	0.12	0.021	27.1
比較例15	アスファルト ビッチ	20	530 $^{\circ}C$ 1時間	3000 $^{\circ}C$ 1時間	3.2	266	3.39	2.20	0.08	0	0
実施例28	原油分厚 ビッチ	10	550 $^{\circ}C$ 1時間	1150 $^{\circ}C$ 1時間	11	25	3.48	1.99	0.99	0.18	98.1
実施例29	原油分厚 ビッチ	10	550 $^{\circ}C$ 1時間	1400 $^{\circ}C$ 1時間	9.8	49	3.47	2.10	0.92	0.10	99.5
比較例16	原油分厚 ビッチ	20	550 $^{\circ}C$ 1時間	2700 $^{\circ}C$ 1時間	4.2	200	3.40	2.18	0.09	0.017	11.3
実施例30	コールタール ビッチ	10	480 $^{\circ}C$ 1時間	1150 $^{\circ}C$ 1時間	9.1	27	3.49	2.01	1.07	0.15	98.2
実施例31	コールタール ビッチ	10	480 $^{\circ}C$ 1時間	1100 $^{\circ}C$ 1時間	13	29	3.51	1.95	1.12	0.18	97.6
実施例32	コールタール ビッチ	10	480 $^{\circ}C$ 1時間	1500 $^{\circ}C$ 1時間	5.2	48	3.45	2.13	0.89	0.10	99.4
比較例18	コールタール ビッチ	100	なし	1100 $^{\circ}C$ 1時間	81	26	3.58	1.70	1.27	0.080	88.7

実施例33

石油系、生コークスをAr雰囲気下で、室温より10 $^{\circ}C/分$ で昇温し、1400 $^{\circ}C$ で0.5時間焼成炭化した。この炭素質材料のBET表面積、真密度、X線回折から得られる面間隔 d_{002} 、 $Lc(002)$ の値はそれぞれ18 m^2/g 、2.13 g/cm^3 、3.48 Å、48 Åであった。この試料をボールミル粉碎し、平均粒径5 μm の粉碎物を得た。この粉碎物を実施例1のアントラセン油焼成炭化物の粉末のかわりに用いる以外全く同様の電池評価を行った。その結果を第7図-Aに示す。

尚、5サイクル目でのエネルギー密度（負極活性物質当り）は911Whr/kgであった。又、この電池の720時間、25 $^{\circ}C$ 放置での自己放電率は7%であった。

実施例34~35、比較例19~20

第7表に示す生コークスを同じく第7表に示す処理条件で焼成炭化、もしくは熱処理して得られた炭素質材料を用い、実施例33と同様の電池評価を行った。その結果を第7表に示す。併せてBET

表面積、真密度、X線回折より得られる面間隔 d_{002} 、 $Lc(002)$ を示す。

特開昭62-90863 (17)

第 7 表

	生 コ ー ク ス	熱 処 理 条 件		BET 表面積 (m^2/g)	真 密 度 (g/cm^3)	面 間 隔 d_{002} (\AA)	$Lc(002)$ (\AA)	R $I(1360)/I(1590)$ ($\text{cm}^{-1}/\text{cm}^{-1}$)	利 用 率 (%)	電 流 効 率 (%)
		昇温速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{分}$)	炭化温度 ($^{\circ}\text{C}$)							
実施例34	燃料用 生コークス	10	1400 $^{\circ}\text{C}$ 0.5時間	9.0	2.07	3.47	35	1.02	0.13	99.8
実施例35	石炭系 生コークス	10	1300 $^{\circ}\text{C}$ 0.5時間	0.9	2.02	3.48	20	0.98	0.11	98.2
比較例19	石油系 生コークス	10	1700 $^{\circ}\text{C}$ 0.5時間	2.3	2.17	3.44	100	0.88	0.09	75.2
比較例20	石炭系 生コークス	10	1700 $^{\circ}\text{C}$ 0.5時間	8.0	2.18	3.44	99	0.88	0.09	75.8

実施例36

市販の石油系ニードルコークス（興亜石油社製、KOA-SJ Coke）をボールミルで平均粒径10 μm に粉碎した。この粉碎物を実施例1のアントラセン油焼成炭化物の粉末のかわりに用いる以外、全く同様の電池評価を行った。その結果を第7図-Bに示す。

尚、このニードルコークスのBET表面積、真密度、X線回折より得られる面間隔 d_{002} 、 $Lc(002)$ はそれぞれ11 m^2/g 、2.13 g/cm^3 、3.44 \AA 、52 \AA であった。

実施例37～40

実施例36の石油系ニードルコークス（興亜石油社製、KOA-SJ Coke）のかわりに第8表に示すコークスを用いた以外、全く同様の電池評価を行った。その結果及びBET表面積、真密度、X線回折より得られる面間隔 d_{002} 、 $Lc(002)$ の値を第8表に示す。

特開昭62-90863 (19)

第 8 表

	コークス	メーカー及び 製品名	BET 表面積 (m^2/g)	真 密 度 (g/cm^3)	面間隔 d_{002} (\AA)	$L_c(102)$ (\AA)	$\frac{R}{I(1300)/I(1500)}$ ($\text{cm}^{-1}/\text{cm}^{-1}$)	利 用 率 (%)	電流効率 (%)
実施例37	石油系ニードル コークス	日本鉱業社製 P-Coke	4.4	2.15	3.48	48	1.00	0.12	99.1
実施例38	石油系ニードル コークス	新日鉄化学社製 LPC-u	3.5	2.13	3.48	45	0.98	0.12	99.0
実施例39	石油系ニードル コークス	三菱化成社製 ニードルコークス	3.5	2.14	3.45	83	0.89	0.12	98.4
実施例40	ピッチコークス	三菱化成社製 ピッチコークス	8.8	2.03	3.48	27	1.03	0.13	99.2

実施例41, 比較例21~27

実施例1において、アントラセン油焼成炭化物の粉末のかわりに第9表に示す炭素質材料を用いた以外、全く同様の電池評価を行った。その結果及びBET表面積、真密度、X線回折より得られる面間隔 d_{002} 、 $L_c(002)$ の値を第9表に示す。

特開昭62-90863 (19)

第 9 表

	炭素質材料	メーカー及び 製品名	処 理	BET 表面積 (m^2/g)	真 密 度 (g/cm^3)	面周長 d_{500} (\AA)	$L_c(002)$ (\AA)	R I_{1380}/I_{1580} ($\text{cm}^{-1}/\text{cm}^{-1}$)	利 用 率 (%)	電 流 効 率 (%)
実施例41	ファーネス ブラック	三菱化学工業社 SEVACARB HT-C1	—	8	1.85	3.67	17	1.48	0.15	87.8
比較例21	ファーネス ブラック	三菱化学工業社 RAVEN 5250	—	525	1.85	3.68	17	1.18	0.01	81
比較例22	チャンネル ブラック	三菱化学工業社 スーパーブラック	—	742	1.85	3.68	18	1.33	0.02	51
比較例23	アセチレン ブラック	電気化学工業社 デンカブラック	—	81	1.95	3.48	47	0.87	0.07	72
比較例24	カーボン ブラック	ライオン・アクト社 カーボブラック EC	—	858	2.20	3.42	<10	0.84	0.04	18
比較例25	ビッチ系カーボン ファイバー	呉羽化学社 KCF-100	ボールミル 粉碎	86	1.85	3.82	15	1.28	0.12	77
比較例26	ビッチ系カーボン ファイバー	呉羽化学社 KCF-200	ボールミル 粉碎	98	1.57	3.50	17	1.01	0.10	82
比較例27	グラッシー カーボン	東海カーボン社 GC-30	ボールミル 粉碎	90	1.70	3.45	38	1.83	0.02	67

実施例 42

炭酸リチウム1.05モル、酸化コバルト1.90モル、酸化第2スズ0.084モルを混合し、850℃で5時間仮焼した後、空气中で850℃、12時間焼成したところ、 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.99}\text{Sn}_{0.084}\text{O}_2$ の組成を有する複合酸化物を得た。この複合酸化物をボールミルで平均3 μm に粉碎した後、複合酸化物1重量部に対し、ポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液（濃度2wt%）1重量部と導電補助剤としてグラファイト0.2重量部とを混合した後、15 μm アルミ箔1cm×5cmの片面に75 μm の膜厚に塗布した。

この試験片を正極に、負極としてリチウム金属を、又電解液として0.8M-LiClO₄-プロピレンカーボネート溶液を用い、第1図に示す電池を組み立てた。

25mAの定電流（電流密度5mA/cm²）で30分間、充電を行った後、同じく25mAの定電流で3.8Vまで放電を行った。この時の充電電圧及び放電電圧は第8図に示す通りであり、過電圧は極めて低

かった。

この後、同じ充電放電条件でサイクルテストを行い、500サイクル目における充電電圧及び放電電圧は第9図に示す通りであり、殆ど変化していなかった。

実施例43～44、比較例29～31

実施例42において、炭酸リチウム、酸化コバルト、酸化第2スズの量を第10表に示す仕込量に変えた以外は同様の操作を行い、種々の複合酸化物を得た。その組成比も併せて第10表に示す。

第10表

	仕 込 組 成			複合酸化物組成
	炭酸リチウム	酸化コバルト	酸化第2スズ	
実施例43	1.03モル	1.77モル	0.14モル	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.99}\text{Sn}_{0.07}\text{O}_2$
実施例44	1.08モル	1.88モル	0.02モル	$\text{Li}_{1.08}\text{Co}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_2$
比較例29	1.03モル	2.02モル	0モル	$\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{1.01}\text{O}_2$
比較例30	1.15モル	1.92モル	0.22モル	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.98}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_2$
比較例31	1.08モル	2.18モル	0.08モル	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{1.09}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$

特開昭62-90863 (20)

この複合酸化物を実施例1と同様の電池を組立て、評価を行った。

充電終止電圧及び開放端子電圧、及び過電圧を第11表に示す。

第 1 1 表

	充電終止電圧 (V)	開放端子電圧 (V)	過電圧 (V)
実施例43	4.28	4.22	0.08
実施例44	4.31	4.23	0.08
比較例29	4.53	4.20	0.33
比較例30	4.43	4.21	0.22
比較例31	4.51	4.21	0.30

実施例45

実施例42において酸化第2スズ0.082モルの代りに酸化インジウム0.041モルを用いた以外は全く同様の操作を行った。同様の電池評価を行い、測定した過電圧を第12表に示す。

実施例46

く同様にして電池評価を行った。測定した過電圧を併せて第13表に示す。

第 1 3 表

	導電助剤	過電圧 (V)
実施例48	平均粒径5μmの グラファイト + 平均粒径0.03μmの 0.075重量部 アセチレンブラック 0.025重量部	0.03
比較例32	なし	0.40

実施例48～53、比較例33～38

実施例42において、ポリアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液のかわりに第14表に示すバインダー溶液を用いた以外は全く同様にして電池評価を行った。結果を第14表に示す。

実施例42において酸化第2スズ0.084モルの代りに酸化インジウム0.042モルを用いた以外は全く同様の操作を行った。電池評価を行い、測定した過電圧を第12表に示す。

実施例47

実施例42において酸化コバルト1.90モルの代りに酸化ニッケル1.90モルを用いた以外は全く同様の操作を行った。同様の電池評価を行い、測定した過電圧を第12表に示す。

第 1 2 表

	複合酸化物組成	過電圧 (V)
実施例45	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.93}\text{In}_{0.04}\text{O}_2$	0.05
実施例46	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.94}\text{In}_{0.04}\text{O}_2$	0.08
実施例47	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.94}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_2$	0.09

実施例48、比較例32

実施例42において、グラファイト0.2重量部のかわりに第13表に示す導電助剤を用いた以外は全

第 1 4 表

	バインダー	比電率	過電圧 (V)
実施例49	ニトリルゴム	17.3	0.03
実施例50	ポリフッ化ビニリデン	8.43	0.04
実施例51	ポリクロロブレン	6.53	0.07
実施例52	ポリ塩化ビニリデン	6.51	0.08
実施例53	ニトロセルロース	7.51	0.07
比較例33	ポリブタジエン	2.51	0.83
比較例34	ポリイソブレン	2.97	0.75
比較例35	ブチルゴム	2.38	0.81
比較例36	ポリメチルメタクリレート	3.03	0.31
比較例37	ポリスチレン	2.51	0.88
比較例38	スチレン/ブタジエンゴム	2.53	0.89

特開昭62-90863 (21)

実施例54

実施例42において、リチウム金属のかわりにリチウム-アルミニウム合金を用いた以外、全く同様にして電池を組み立てた。10mAの定電流（電流密度 2 mA/cm^2 ）で150分間充電を行った後（充電終止電圧 3.70 V ）、同じく定電流で 3.55 V まで放電を行った。過電圧は 0.02 V と極めて低かった。

実施例55

実施例42においてリチウム金属のかわりにウッド合金（ビスマス-スズ-鉛-カドミウム合金）を用いた以外全く同様にして電池を組み立てた。10mAの定電流（電流密度 2 mA/cm^2 ）で150分間、充電を行った後（充電終止電圧 3.75 V ）、同じく定電流で 3.55 V まで放電を行った。過電圧は 0.02 V と極めて低かった。

4. 図面の簡単な説明

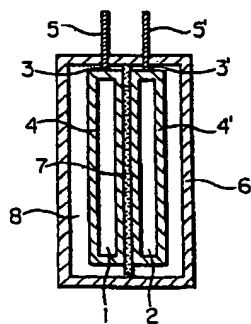
第1図は本発明の二次電池の構成例の断面図である。第1図において、1は正極、2は負極、3、3'は集電棒、4、4'はSUSネット、5、5'は外部電極端子、6は電池ケース、7はセパレーター、8は電解液又は固体電解質である。

5'は外部電極端子、6は電池ケース、7はセパレーター、8は電解液又は固体電解質である。第2図は実施例1の二次電池について充電放電を行った場合の充電電圧及び放電電圧と利用率との関係を示すグラフ、第3図～第7図は充放電サイクルに伴う電流効率（破線）及び利用率の変化を示し、第3図-Aは実施例1、第3図-Bは比較例2、第4図-Aは実施例11、第4図-Bは実施例18、第4図-Cは比較例10、第5図-Aは実施例18、第5図-Bは実施例23、第6図-Aは実施例24、第6図-Bは比較例18、第7図-Aは実施例33、第7図-Bは実施例36の結果を示す。第8図は実施例42の電池の定電流充電電圧、放電電圧を示すグラフ、第9図は実施例42の電池につき充放電のサイクルを行い500サイクル目における充電電圧と放電電圧を示すグラフである。

出願人 旭化成工業株式会社

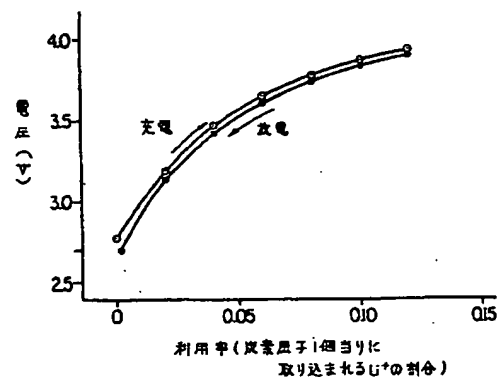
代理人 豊田 春 雄

第1図



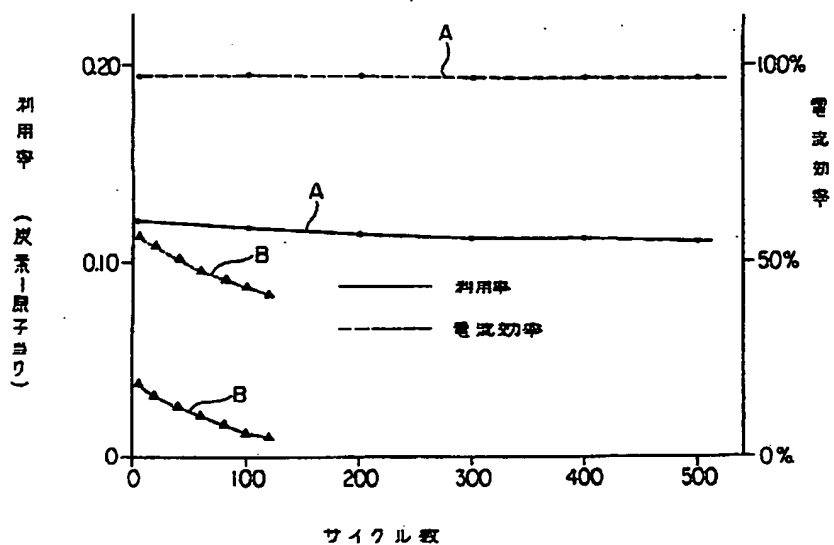
- 1—正極
- 2—負極
- 3, 3'—集電棒
- 4, 4'—SUSネット
- 5, 5'—外部電極端子
- 6—電池ケース
- 7—セパレーター
- 8—電解液又は固体電解質

第2図

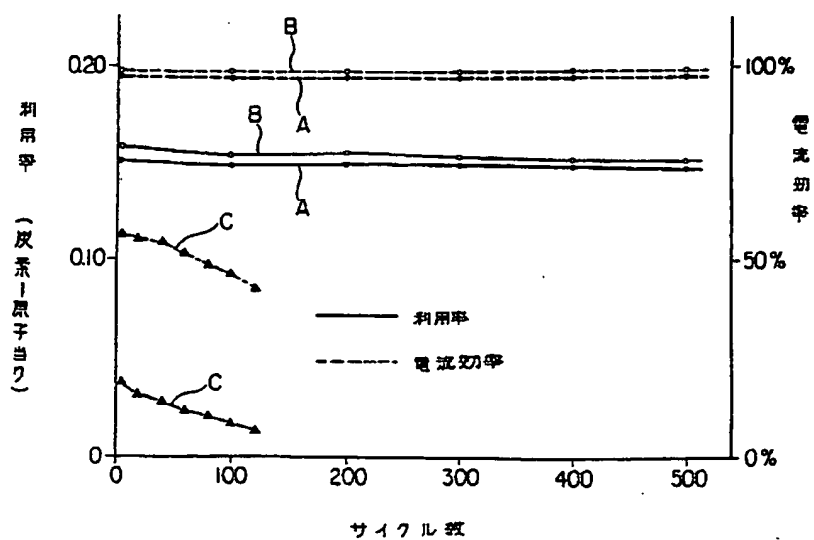


特開昭62-90863 (22)

第3図

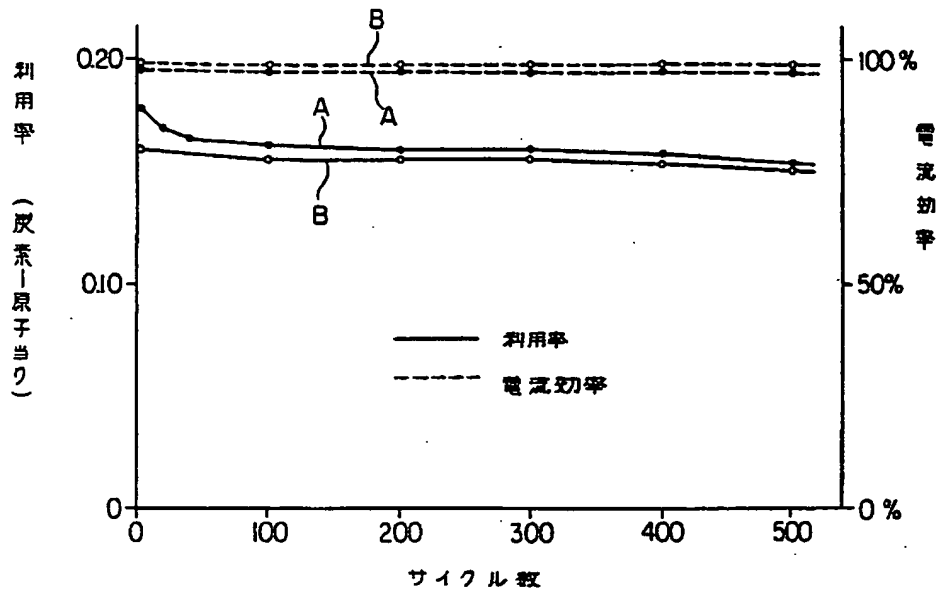


第4図

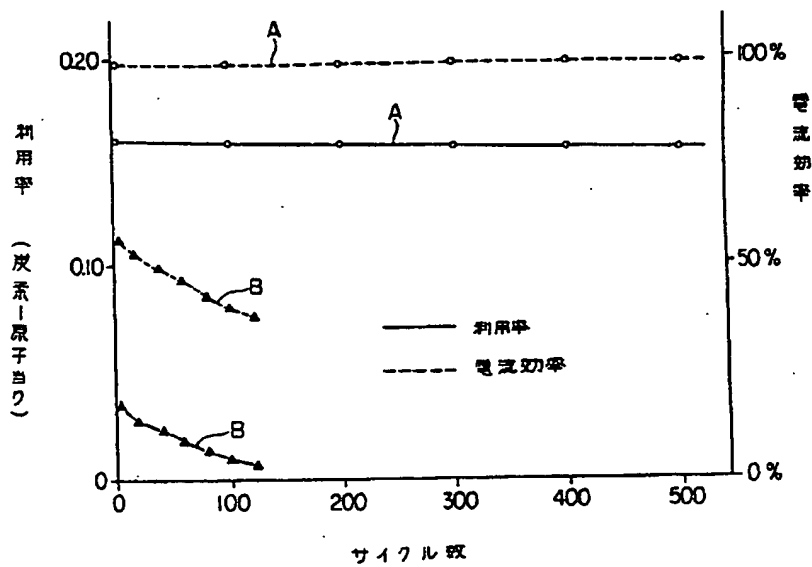


特開昭62-90863 (23)

第5図

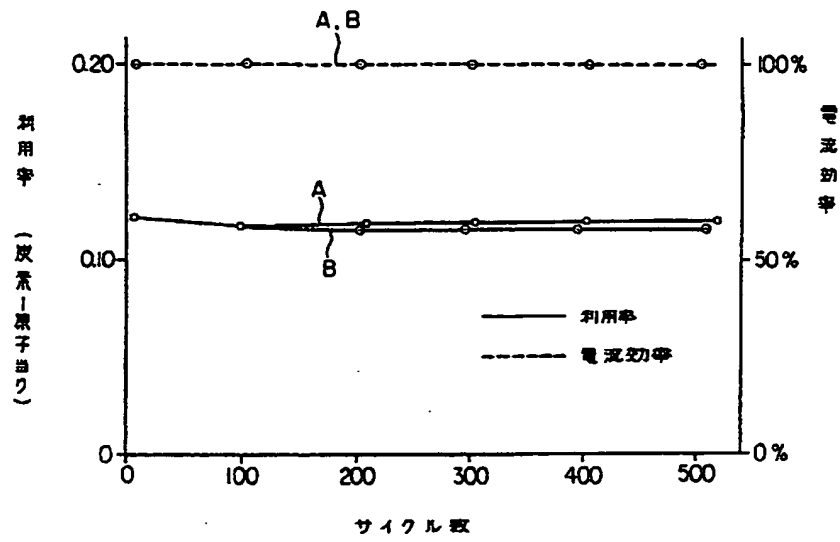


第6図

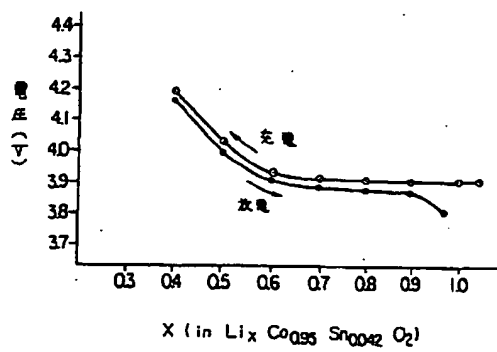


特開昭62-90863 (24)

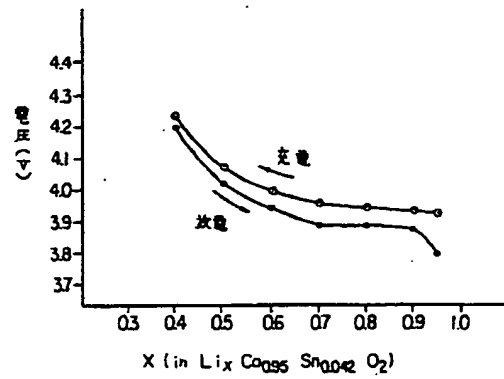
第7図



第8図



第9図



特開昭62-90863 (25)

手続補正書

昭和62年 1月 26日

特許庁長官 黒田 明 雄 殿

1. 事件の表示

特開昭61-103785号

2. 発明の名称

二次電池

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番8号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 世 古 真 臣

4. 代理人

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 204号室 電話501-2138

豊田内外特許事務所

(5941) 弁理士 豊 田 晋 雄

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

7-1 明細書第31頁第16行目「尚、X線回折は—」を次のように補正する。

「尚、表面積は、栄田科学器械工業株式会社 BET 表面積測定装置 P-700 を用いて、窒素吸着法により測定した。また、X線回折は—」

7-2 明細書第36頁第1表、第53頁第6表、第56頁第7表、第58頁第8表、及び第60頁第9表の「真密度(g/cm^3)」を「真密度(g/cm^3)」と補正する。

7-3 明細書第53頁第6表左から1列目、最下行の「比較例18」を「比較例17」と補正する。

7-4 明細書第64頁第2行目の「酸化インジウム」を「酸化アルミニウム」と補正する。

特許
26

63-2398

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和61年特許願第103785号(特開昭62-90863号、昭和62年4月25日発行 公開特許公報62-909号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。(1)

Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号
H01M 4/58		7239-5H

手続補正書

昭和63年6月15日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

特願昭61-103785号

2. 発明の名称

二次電池

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人

〒530

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番8号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 世古 真 臣

4. 代理人

〒100

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 204号室 電話501-2138

豊田内外特許事務所

(5941) 弁理士 豊田 啓 雄

5. 補正により増加する発明の数

1



6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」、「発明の詳細な説明」及び「図面の簡単な説明」並びに図面第5図〜第8図

7. 補正の内容

7-1 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。

7-2 発明の詳細な説明を下記の通り訂正する。

1) 明細書第4頁16行目と17行目の間に下記の文章を加入する。

「アメリカ特許第4497728号明細書には、正極に、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2 \cdot n\text{F}_2$ で表わされる金属酸化物系化合物を用いることが示されている。しかし、これによっても、上記諸問題を十分解消するには至っていない。」

2) 明細書第7頁12行目と13行目の間に下記の文章を加入する。

「英国公開特許第2150741号明細書には、二次電池の電極として、表面積が $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 〜 $501\text{m}^2/\text{g}$ の炭素質材料が適している旨示され

ており、また特開昭58-93176号公報には、高分子焼成体を正極と負極の両者又はいずれか一方に用いることが示されていると共に、高分子焼成体の密度は $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下が好ましい旨示されている。しかし、これらによっても、上記諸問題を十分解消するには至っていない。」

3) 明細書第8頁3行目〜第9頁1行目

「本発明によれば……炭素質材料のロードブ体。」を下記の通り訂正する。

「本第一発明は、少なくとも正電極、負電極、セパレーター及び非水電解液を有する二次電池であって、下記Ⅰを正電極の活物質として、下記Ⅱを負電極の活物質として用いることを特徴とする二次電池を提供するものである。

Ⅰ：非炭素質材料。

Ⅱ：BET法比表面積 $A(\text{m}^2/\text{g})$ が $0.1 < A < 100$ の範囲で、かつ又縦回折における結晶厚み $L_c(\text{\AA})$ と真密度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ の値が下記条件 $1.80 < \rho < 2.18$ 、 $15 < L_c$ かつ $120 \rho - 227 < L_c < 120 \rho - 189$ を満たす範囲

にある炭素質材料。

上記本第一発明において、正極の活物質として用いられる非炭素質活性材料としては、層構造を有し、一般式



(但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、Mは遷移金属であり、NはA, In, Snの群から選ばれた少なくとも一種を置き、x, y, zは各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表す。)

で示される複合酸化物が最適である。

少なくとも正電極、負電極、セパレーター及び非水電解液を有する二次電池であって、下記Iを正電極の活物質として用いることを特徴とする二次電池を提供するものである。

I: 層状構造を有し、一般式



(但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、Mは遷移金属であり、

NはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも一種を置き、x, y, zは各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表す。)

で示される複合酸化物。]

4) 明細書第13頁3～8行目

「 $1.70 < \rho < 2.18$ 」を「 $1.80 < \rho < 2.18$, $15 < Lc$ かつ $120 \rho - 227 < Lc < 120 \rho - 189$ の範囲でなければならない。好ましくは $1.80 < \rho < 2.18$, $15 < Lc$ かつ $120 \rho - 227 < Lc < 120 \rho - 196$ 、更に好ましくは $1.96 < \rho < 2.16$, $15 < Lc$ かつ $120 \rho - 227 < Lc < 120 \rho - 196$ の範囲である。」に訂正する。

5) 明細書第13頁13行目

「 ρ の値が1.70以下又は Lc の値が10以下の場合は、」を「 ρ の値が1.80以下、 Lc の値が15又は $120 \rho - 227$ 以下の場合は、」に訂正する。

6) 明細書第46頁5行目～第50頁13行目

「実施例10—第5図—Bに示す。」を削除する。

7) 明細書第50頁14行目

「実施例24」を「実施例18」に訂正する。

8) 明細書第51頁10行目

「実施例25～32, 比較例14～17」を「実施例19～26, 比較例11～14」に訂正する。

9) 明細書第51頁11及び16行目

「第8表」を各々「第5表」に訂正する。

10) 明細書第51頁12行目

「実施例24」を「実施例18」に訂正する。

11) 明細書第51頁19行目

「比較例18」を「比較例15」に訂正する。

12) 明細書第52頁5行目

「第6図」を「第5図」に訂正する。

13) 明細書第53頁の第6表左端欄において、実施例25～32を各々実施例19～26に訂正し、比較例14～18を各々比較例11～15に訂正する。

14) 明細書第53頁表上の「第6表」を「第5表」に訂正する。

15) 明細書第54頁1及び19行目

「実施例33」を各々「実施例27」に訂正す

る。

16) 明細書第54頁11行目

「第7図」を「第6図」に訂正する。

17) 明細書第54頁16行目

「実施例34～35, 比較例19～20」を「実施例28～29, 比較例16～17」に訂正する。

18) 明細書第54頁17(2箇所)及び20行目

「第7表」を各々「第6表」に訂正する。

19) 明細書第56頁第7表左端欄において、実施例34及び～35を各々実施例28及び29に訂正し、比較例19及び20を各々比較例16及び17に各々訂正する。

20) 明細書第56頁表上の「第7表」を「第6表」に訂正する。

21) 明細書第57頁1及び13行目

「実施例36」を各々「実施例30」に訂正す

22) 明細書第57頁7行目

「第7図」を「第6図」に訂正する。

23) 明細書第57頁12行目

「実施例37～40」を「実施例31～34」に訂正

63- 2398

- する。
- 24) 明細書第57頁14及び18行目
「第8表」を各々「第7表」に訂正する。
- 25) 明細書第58頁第8表左端欄において、実施例37～40を各々実施例31～34に訂正する。
- 26) 明細書第58頁表上の「第8表」を「第7表」に訂正する。
- 27) 明細書第59頁1行目
「実施例41、比較例21～27」を「実施例35、比較例18～24」に訂正する。
- 28) 明細書第59頁3及び6行目
「第9表」を各々「第8表」に訂正する。
- 29) 明細書第60頁第9表左端欄において、「実施例41」を「実施例35」に訂正し、比較例21～27を各々比較例18～24に訂正する。
- 30) 明細書第60頁表上の「第9表」を「第8表」に訂正する。
- 31) 明細書第61頁1行目
「実施例42」を「実施例36」に訂正する。
- 32) 明細書第61頁20行目
「第8図」を「第7図」に訂正する。
- 33) 明細書第61頁4行目
「第9図」を「第8図」に訂正する。
- 34) 明細書第62頁6行目
「実施例43～44、比較例29～31」を「実施例37、38、比較例26～28」に訂正する。
- 35) 明細書第62頁第10表左端欄において、実施例43及び44を各々実施例37及び38に訂正し、比較例29～31を各々比較例26～28に訂正する。
- 36) 明細書第62頁8、10及び11行目
「第10表」を各々「第9表」に訂正する。
- 37) 明細書第63頁第11表左端欄において、実施例43及び44を各々実施例37及び38に訂正し、比較例29～31を各々比較例26～28に訂正する。
- 38) 明細書第63頁4及び5行目
「第11表」を各々「第10表」に訂正する。
- 39) 明細書第63頁下から8行目
「実施例45」を「実施例39」に訂正する。
- 40) 明細書第63頁下から5行目
「実施例42」を「実施例36」に訂正する。
- 41) 明細書第63頁下から2行目
「第12表」を「第11表」に訂正する。
- 42) 明細書第63頁最下行
「実施例46」を「実施例40」に訂正する。
- 43) 明細書第64頁1、6及び下から2行目
「実施例42」を各々「実施例36」に訂正する。
- 44) 明細書第64頁5行目
「実施例47」を「実施例41」に訂正する。
- 45) 明細書第64頁第12表左端欄において、実施例45～47を各々実施例39～41に訂正する。
- 46) 明細書第64頁4、9及び10行目
「第12表」を各々「第11表」に訂正する。
- 47) 明細書第64頁下から3行目
「実施例48、比較例32」を「実施例42、比較例29」に訂正する。
- 48) 明細書第64頁最下行
「第13表」を「第12表」に訂正する。
- 49) 明細書第65頁第13表左端欄において、「実施例48」を「実施例42」訂正し、「比較例32」を「比較例29」に訂正する。
- 50) 明細書第65頁2及び3行目
「第13表」を各々「第12表」に訂正する。
- 51) 明細書第65頁下から5行目
「実施例49～53、比較例33～38」を「実施例43～47、比較例30～35」に訂正する。
- 52) 明細書第65頁下から4行目
「実施例42」を「実施例36」に訂正する。
- 53) 明細書第65頁下から1及び3行目
「第14表」を各々「第13表」に訂正する。
- 54) 明細書第66頁第14表左端欄において、実施例49～53を各々実施例43～47に訂正し、比較例33～38を各々比較例30～35に訂正する。
- 55) 明細書第66頁表上の「第14表」を「第13表」に訂正する。
- 56) 明細書第67頁1行目
「実施例56」を「実施例48」に訂正する。

57) 明細書第67頁2及び10行目

「実施例42」を「実施例36」に訂正する。

58) 明細書第67頁9行目

「実施例55」を「実施例43」に訂正する。

7-3 図面の簡単な説明を下記の通り訂正する。

明細書第68頁9～14行目

「第5図-Aは………実施例42の電池」を
「第5図-Aは実施例18、第5図-Bは比較例15、第6図-Aは実施例27、第6図-Bは実施例30の結果を示す。第7図は実施例36の電池の定電流充電電圧、放電電圧を示すグラフ、第8図は実施例36の電池」に訂正する。

7-4 図面第5図～第9図を別紙第5図～第8図に訂正する。

以上

特許請求の範囲

1) 少なくとも正電極、負電極、セパレーター及び非水電解液を有する二次電池であって、下記Iを正電極の活物質として、下記IIを負電極の活物質として用いることを特徴とする二次電池。

I: 非炭素質活性材料。

II: BET法比表面積 A (m^2/g)が $0.1 < A < 100$ の範囲で、かつX線回折における結晶厚み L_c (\AA)と真密度 ρ (g/cm^3)の値が下記条件 $1.80 < \rho < 2.18$ 、 $15 < L_c$ かつ $120 \rho - 227 < L_c < 120 \rho - 189$ を満たす範囲にある炭素質材料。

2) 正極の活物質として用いられる非炭素質活性材料が、層状構造を有し、一般式



(但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、Mは遷移金属であり、NはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも一種

を表わし、 x, y, z は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表わす。)

で示される複合酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の二次電池。

3) 少なくとも正電極、負電極、セパレーター及び非水電解液を有する二次電池であって、下記Iを正電極の活物質としていることを特徴とする二次電池。

I: 層状構造を有し、一般式

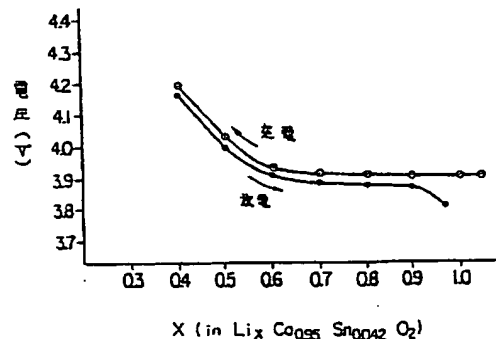


(但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種であり、Mは遷移金属であり、NはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも一種、

を表わし、 x, y, z は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表わす。)

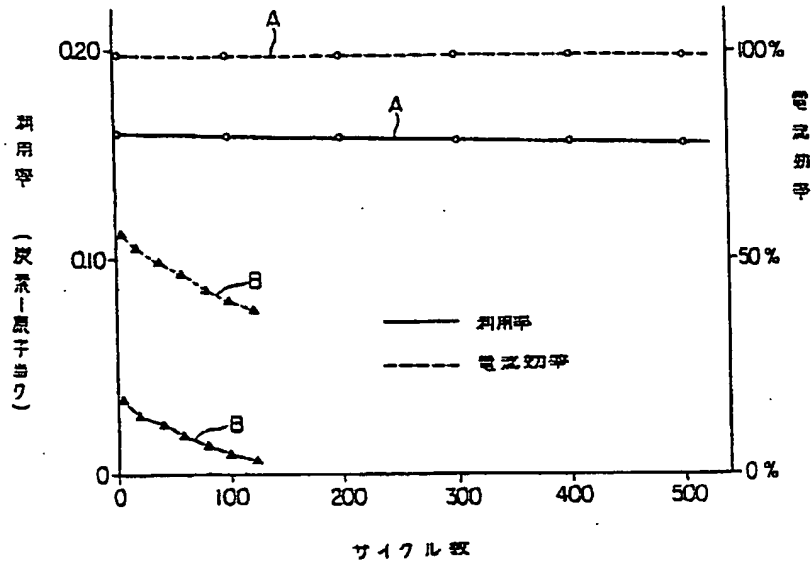
で示される複合酸化物。

第7図

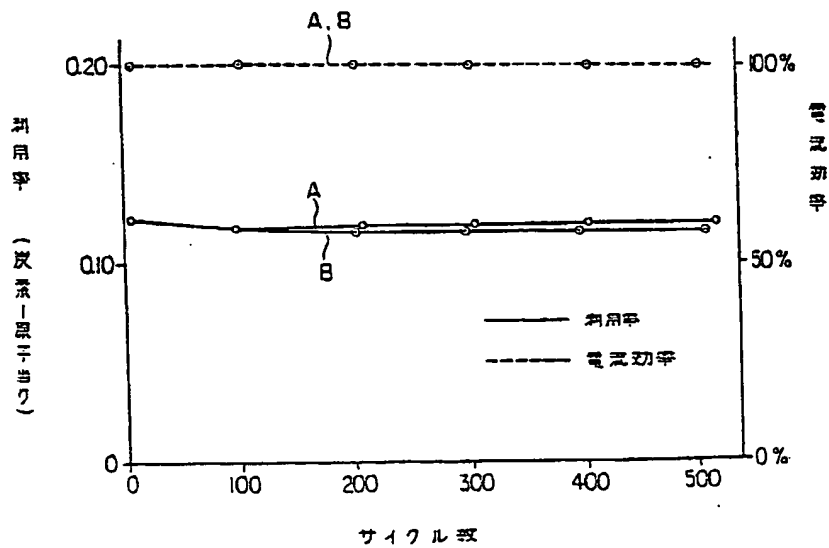


63- 2398

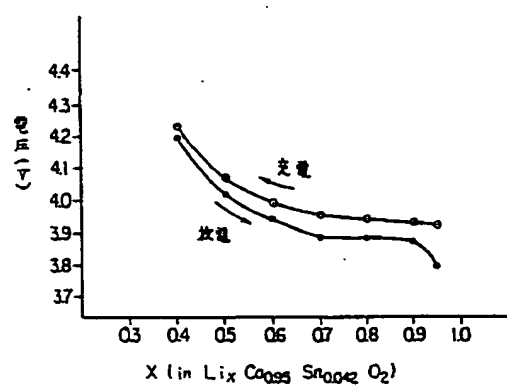
第5図



第6図



第8図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.